



AUSLEGESCHRIFT 1 143 515

F 31009 IV d/12p

ANMELDETAG: 14. APRIL 1960

BESANNTMACHUNG

DER ANMELDUNG

UND AUSGABE DER

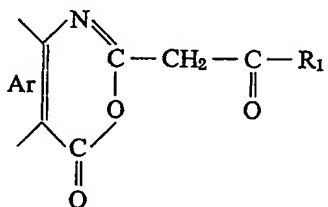
AUSLEGESCHRIFT: 14. FEBRUAR 1963

1

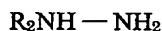
Es ist bekannt, β -Ketocarbonsäureamide mit Hydrazinderivaten unter Abspaltung der Aminkomponente der Säureamide zu Pyrazolon-(5) zu kondensieren.

In analoger Weise reagieren auch Acetoacetyl-anthranilsäuren mit Hydrazinen unter Abspaltung von Anthranilsäure zu Pyrazolonen.

Es wurde nun ein Verfahren zur Herstellung von Arylaminopyrazolen gefunden, bei dem Oxazinone der allgemeinen Formel



in der Ar einen in der angegebenen Weise gebundener aromatischen Kern und R₁ einen gegebenenfalls substituierten aliphatischen oder aromatischen Rest bedeutet, mit Hydrazinen der allgemeinen Formel

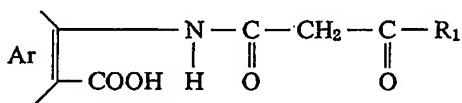


in der R₂ für einen gegebenenfalls substituierten aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatisch-aliphatischen, aromatischen oder heterocyclischen Rest steht, umgesetzt.

Es war überraschend, daß bei dieser Umsetzung von Oxazinonen mit Hydrazinen keine Abspaltung von Anthranilsäure unter Bildung von Pyrazolon-(5) erfolgt, sondern in glatter Reaktion 5-(o-Carboxyphenylamino)-pyrazole entstehen.

Die Umsetzung erfolgt zweckmäßig in wäßrigem Medium oder in organischen Lösungsmitteln, z. B. in Methyl- oder Äthylalkohol, bei gewöhnlicher oder mäßig erhöhter Temperatur.

Die als Ausgangsmaterialien dienenden Oxazinone können in der Weise erhalten werden, daß man o-Carboxyarylamide von β -Ketocarbonsäuren der allgemeinen Formel



in der Ar und R₁ die oben angegebene Bedeutung

Verfahren zur Herstellung von Arylaminopyrazolen

Anmelder:

Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft,
Leverkusen

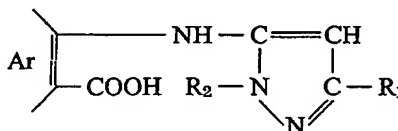
Dr. Rolf Pütter, Düsseldorf,
Dr. Gerhard Wolfrum, Opladen,
und Dr. Hans-Gerhard Hanke, Leverkusen,
sind als Erfinder genannt worden

2

haben, erhitzt oder mit Wasser absplattend Mitteln, z. B. mit Phosphoroxychlorid, Phosgen, Diisopropylcarbodiimid oder vor allem mit Essigsäureanhydrid, behandelt.

Für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geeignete Hydrazine sind beispielsweise Methylhydrazin, Cyclohexylhydrazin, Benzylhydrazin, Phenylhydrazin, Phenylhydrazinsulfonsäuren, Nitrophenylhydrazine, Chlorphenylhydrazine, Alkylphenylhydrazine, α - und β -Naphthylhydrazine sowie Benzthiazolylhydrazin.

Das erfindungsgemäße Verfahren führt überraschenderweise zu Arylaminopyrazolen der allgemeinen Formel



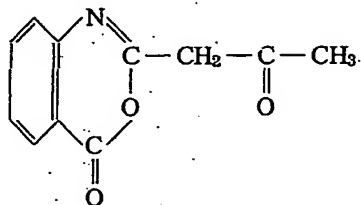
in der Ar, R₁ und R₂ die obengenannte Bedeutung besitzen. Diese Verbindungen sind mannigfacher Anwendung fähig; sie können unter anderem als Zwischenprodukte für die Herstellung von Farbstoffen dienen.

Die in den folgenden Beispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile.

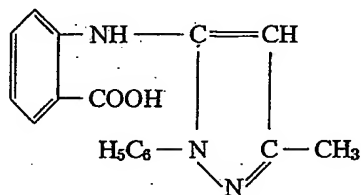
3

Beispiel 1

20,3 Teile Acetonylbenzoxazinon der Formel



werden bei 10°C zu einer Lösung von 14,5 Teilen Phenylhydrazinhydrochlorid in 200 Teilen Wasser, die einige Tropfen einer Dispergiermittellösung enthalten, hinzugefügt. Die Mischung wird dann innerhalb 1 Stunde mit 50 Teilen einer 20%igen Sodaauslösung versetzt und 10 Minuten auf 70°C erhitzt; die hierbei entstehende fast klare Lösung wird filtriert und mit etwa 11,9 Teilen Salzsäure ($D = 1,19$) bis zur schwach kongosauren Reaktion angesäuert. Der gebildete kristalline Niederschlag wird abfiltriert und getrocknet. Es werden 20 Teile eines Reaktionsproduktes vom Schmelzpunkt 213°C erhalten. Die Analysenwerte dieses Produktes: C = 69,39%, H = 5,13% und N = 14,20% stimmen mit den für die Verbindung der Formel



errechneten Werten (C = 69,61%, H = 5,15% und N = 14,33%) gut überein.

Das als Ausgangsmaterial verwendete Acetonylbenzoxazinon kann in folgender Weise erhalten werden:

Man erhitzt 137 Teile Anthranilsäure in 600 Teilen Tetrachlorkohlenstoff unter Rückflußkühlung auf 70°C und läßt innerhalb 30 Minuten 84 Teile Diketen zufließen. Die zunächst klare Lösung erstarrt dabei zu einem dicken Kristallbrei, und die Temperatur der Mischung steigt bis zum Siedepunkt des Lösungsmittels an. Man hält die Mischung noch 20 Minuten auf Siedetemperatur und versetzt sie dann innerhalb weniger Minuten mit 110 Teilen Essigsäureanhydrid. Nachdem sich wiederum eine klare Lösung gebildet hat, wird die Lösung noch 1 Stunde erhitzt, dann auf +5°C abgekühlt, und der entstandene kristalline Niederschlag wird abfiltriert, mit Ligroin gewaschen und getrocknet. Man erhält 145 Teile Acetonylbenzoxazinon vom Schmelzpunkt 121 bis 122°C.

Zu dem gleichen Produkt kann man auch auf folgende Weise gelangen:

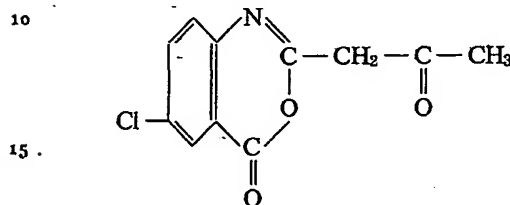
137 Teile Anthranilsäure werden in 600 Teilen Wasser und 102 Teilen Natronlauge ($D = 1,46$) gelöst und unter Köhlen mit 84 Teilen Diketen versetzt. Sobald keine Anthranilsäure mehr nachzuweisen ist, leitet man in die Lösung der entstandenen Acetoacetylanthranilsäure unter Kühlung auf

4

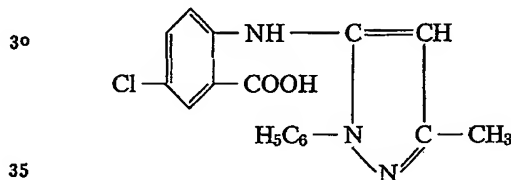
0 bis 10°C Phosgen ein und läßt gleichzeitig Soda in dem Maße zutropfen, daß die Reaktion stets schwach alkalisch (pH 7,5 bis 9) bleibt. Das allmählich kristallin ausfallende Reaktionsprodukt wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen.

Beispiel 2

Man gibt 118 Teile Oxazinon der Formel



zu einer Lösung von 72 Teilen Phenylhydrazinhydrochlorid in 1500 Teilen Wasser hinzu und tropft zu der Mischung innerhalb einer Stunde 500 Teile einer 20%igen Sodaauslösung hinzu. Nachdem man die Mischung noch 10 Minuten auf 70°C erhitzt hat, kühlt man sie ab und säuert sie an. Die hierbei ausfallenden gelben Kristalle werden abgesaugt und getrocknet. Man erhält 162 Teile einer Verbindung vom Schmelzpunkt 249 bis 251°C, der die Formel



zukommt.

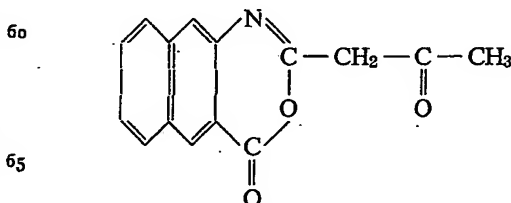
Die Analysenwerte der erhaltenen Verbindung: C = 62,40%, H = 4,55% und N = 12,91% stimmen mit den für die angegebene Formel errechneten Werten (C = 62,29%, H = 4,28% und N = 12,84%) gut überein.

Das als Ausgangsmaterial verwendete Oxazinon kann in folgender Weise erhalten werden:

Durch Eintropfen von 168 Teilen Diketen in eine Lösung von 342 Teilen 5-Chlor-2-amino-benzoesäure in 1400 Teilen Wasser und 80 Teilen Natriumhydroxyd werden entsprechend den Angaben des Beispiels 1 470 Teile 2-(Acetoacetylamino)-5-chlorbenzoesäure vom Schmelzpunkt 152 bis 153°C hergestellt. Durch Umsetzung von 255 Teilen dieser Verbindung in 780 Teilen o-Dichlorbenzol mit 110 Teilen Essigsäureanhydrid erhält man dann 210 Teile des oben angeführten Oxazinons vom Schmelzpunkt 157 bis 159°C.

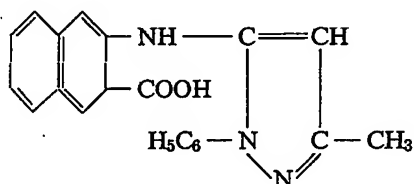
Beispiel 3

126 Teile Acetonylnaphthoxazinon der Formel



werden zu einer Lösung von 72 Teilen Phenyl-

hydrazinhydrochlorid in 1000 Teilen Wasser, die einige Tropfen einer Dispergiermittellösung enthalten, hinzugefügt. Die Mischung wird dann innerhalb 1 Stunde mit 250 Teilen einer 20%igen Soda-lösung versetzt und noch 10 Minuten auf 70°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktions-gemisch mit Salzsäure schwach kongosauer ein-gestellt, und der gebildete gelbe kristalline Nieder-schlag wird abfiltriert und getrocknet. Man erhält 163 Teile eines Reaktionsproduktes vom Schmelz-punkt 258 bis 259°C; die Analysenwerte dieses Pro-duktes: C = 73,34%, H = 5,29% und N = 12,36% stimmen mit den für die Verbindung der Formel



errechneten Werten: C = 73,45%, H = 4,99% und N = 12,24% gut überein.

Das als Ausgangsmaterial verwendete Oxazinon kann in folgender Weise erhalten werden:

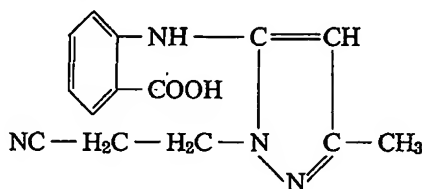
187 Teile 2-Aminonaphthalin-carbonsäure-(3) wer-den in einer Lösung von 40 Teilen Natriumhydroxyd in 900 Teilen Wasser gelöst und unter Kühlung bei 30°C langsam mit 84 Teilen Diketen versetzt. Sobald die Reaktion beendet ist, wird das Reaktions-produkt durch Zugabe von 107 Teilen Salzsäure (D. = 1,19) ausgefällt, dann abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol-Wasser werden 210 Teile 2-(Acetoacetyl-amino)-naphthalin-carbonsäure-(3) vom Schmelz-punkt 186 bis 187°C erhalten. 135 Teile dieser Ver-bindung werden dann in 780 Teilen o-Dichlorbenzol auf 100°C erhitzt und innerhalb von 10 Minuten tropfenweise mit 55 Teilen Acetanhydrid versetzt.

Die Reaktionsmischung wird noch 3 Stunden bei dieser Temperatur gehalten, wobei eine klare Lösung erhalten wird. Dann wird die Lösung auf +5°C abgekühlt, und die ausgefallenen gelben Kristalle werden abgesaugt. Man erhält so 105 Teile des oben angeführten Acetonynaphthoxazinons vom Schmelz-punkt 148 bis 150°C.

Beispiel 4

90 Teile β -Cyanäthylhydrazin werden in einer Mischung aus 900 Teilen Wasser und 105 Teilen 36%iger Salzsäure gelöst, und zu dieser Lösung werden unter gutem Rühren 203 Teile des im Bei-spiel 1 angeführten Acetonylbenzoxazinons hinzu-gegeben. Dann werden innerhalb von 2 Stunden 600 Teile 20%ige Sodalösung eingetropft, und die Mischung wird anschließend noch 3 bis 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Während dieser Zeit geht die gesamte Menge des Acetonylbenzoxazinons in Lösung. Von den geringfügigen ungelösten An-teilen wird abfiltriert, und das klare Filtrat wird mit verdünnter Salzsäure oder Essigsäure auf einen pH-Wert von etwa 6 eingestellt. Das dabei ausfallende Umsetzungsprodukt wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 205 Teile

einer Verbindung mit dem Schmelzpunkt 199 bis 200°C, der die Formel

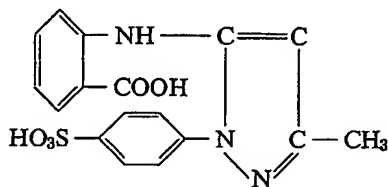


zuzuschreiben ist.

Die Analysenwerte der erhaltenen Verbindung: C = 62,04%, H = 5,45%, N = 20,33% und O = 12,30% stimmen mit den für die angegebene Formel errechneten Werten (C = 62,21%, H = 5,22%, N = 20,73% und O = 11,84%) gut überein.

Beispiel 5

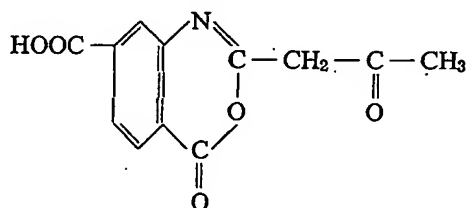
20,3 Teile des im Beispiel 1 angeführten Acetonyl-benzoxazinons werden bei 10°C unter Rühren zu einer schwach sauer eingestellten Lösung von 18,8 Teilen Phenylhydrazinsulfonsäure-(4) in 200 Teilen Wasser, dem einige Tropfen einer Netzmittel-lösung zugesetzt waren, zugefügt. Das zunächst ungelöste Oxazinon geht dabei allmählich in Lösung; nach einiger Zeit entsteht erneut ein kristalliner Niederschlag. Man rührt die Reaktionsmischung noch 2 Stunden, erwärmt sie dann auf 70°C und versetzt sie mit etwa 10 Teilen Natronlauge (D. = 1,46) bis zur deutlich phenolphthaleinalka-lischen Reaktion. Die alkalische Lösung wird noch 30 Minuten auf 70°C gehalten und dann mit 30 Teilen Kochsalz versetzt. Nach dem Abkühlen wird der kristalline Niederschlag abfiltriert und in 500 Teilen heißem Wasser gelöst, die Lösung wird mit Aktiv-kohle geklärt und mit 25 Teilen Salzsäure versetzt. Hierbei fällt das Reaktionsprodukt in weißen Kristallen aus. Nach dem Abkühlen werden die Kristalle abgesaugt, mehrmals mit Wasser gewaschen und dann getrocknet. Die Analysenwerte der erhal-tenen Verbindung: C = 54,30%, H = 4,53%, N = 11,1% und S = 8,4% stimmen mit den für die Verbindung der Formel



errechneten Werten: C = 54,69%, H = 4,05%, N = 11,26% und S = 8,56% gut überein.

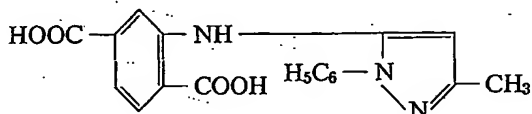
Beispiel 6

247 Teile Acetonylbenzoxazinon der Formel



werden zu einer Lösung von 144 Teilen Phenyl-

hydrazinhydrochlorid in 2100 Teilen Wasser hinzugefügt. Die Mischung wird innerhalb von 45 Minuten mit 500 Teilen 20%iger Sodalösung versetzt und anschließend noch 10 Minuten auf 70°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch mit Salzsäure schwach kongosauer gestellt, und die ausgeschiedene gelbe kristalline Substanz wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 317 Teile eines Reaktionsproduktes vom Schmelzpunkt 267 bis 270°C. Die Analysenwerte dieser Substanz: C = 63,80%, H = 4,75% und N = 12,22% stimmen mit den für die Verbindung der Formel

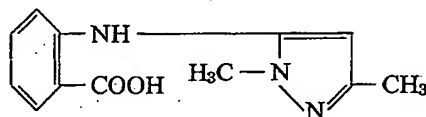


berechneten Werten: C = 64,09%, H = 4,48% und N = 12,46% gut überein.

Das als Ausgangsprodukt verwendete Oxazinon der oben angegebenen Formel kann durch Umsetzung von Aminoterephthalsäure mit Diketen und anschließende Wasserabspaltung aus der dabei erhaltenen N-Acetoacetylverbindung mit Essigsäureanhydrid oder Phosgen hergestellt werden. Das so erhaltene Oxazinon schmilzt nicht bis 350°C.

Beispiel 7

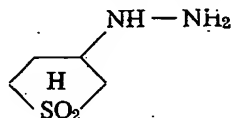
95 Teile Methylhydrazinsulfat werden in 200 Teilen Wasser gelöst, und unter Rühren werden 203 Teile des im Beispiel 1 angeführten Acetonylbenzoxazinons hinzugegeben. Dann werden innerhalb von 1 bis 2 Stunden 800 Teile 20%ige Sodalösung eingetropft, und das Gemisch wird 6 bis 8 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach ist fast alles Acetonylbenzoxazinon in Lösung gegangen. Von geringen ungelösten Anteilen wird abfiltriert, und das klare Filtrat wird mit Salzsäure schwach sauer gestellt. Die dabei auskristallisierende Verbindung wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 125 Teile einer Verbindung mit dem Schmelzpunkt 212 bis 213°C. Die Analysenwerte dieser Substanz: C = 62,65%, H = 6,01%, O = 14,03% und N = 17,94% stimmen mit den für die Verbindung der Formel



berechneten Werten: C = 62,32%, H = 5,67%, O = 13,84% und N = 18,17% gut überein.

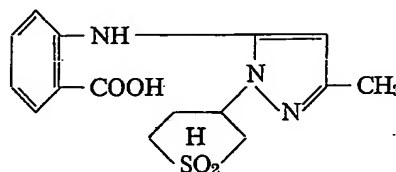
Beispiel 8

160 Teile eines Hydrazins von der Formel



werden in 1000 Teilen Eisessig gelöst, und zu dieser

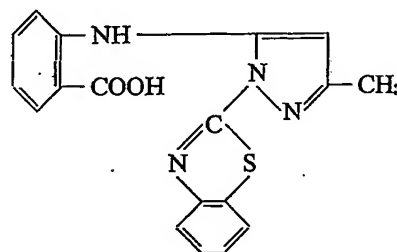
Lösung werden 203 Teile des im Beispiel 1 angeführten Acetonylbenzoxazinons hinzugegeben. Die eintretende Reaktion gibt sich durch eine geringe Temperaturerhöhung zu erkennen und wird durch 2stündiges Rühren bei 40 bis 50°C zu Ende geführt. Danach läßt man die klare braune Lösung unter gutem Rühren in 5000 Teile Wasser einfließen und filtriert die ausgeschiedene farblose Verbindung ab, wäscht sie mit Wasser und trocknet sie. Man erhält 280 Teile eines Umsetzungsproduktes vom Schmelzpunkt 232 bis 233°C. Die Analysenwerte der Verbindung: C = 53,45%, H = 5,04%, O = 19,22%, N = 12,52% und S = 9,70%, stimmen mit denen für die Verbindung der Formel



berechneten Werten: C = 53,73%, H = 5,11%, O = 19,09%, N = 12,53% und S = 9,54% gut überein.

Beispiel 9

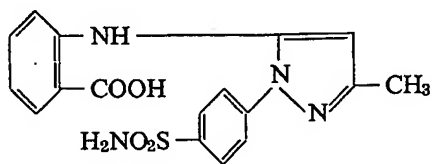
165 Teile 2-Hydrazinobenzthiazol werden in 2500 Teilen Eisessig gelöst, und unter Rühren werden 203 Teile des im Beispiel 1 angeführten Acetonylbenzoxazinons hinzugegeben. Das Oxazinon geht nach kurzer Zeit vollständig klar in Lösung, aber schon nach etwa 10 Minuten kristallisiert unter leichter Temperaturerhöhung eine neue Verbindung aus. Das Reaktionsgemisch wird zunächst 2 Stunden bei Raumtemperatur und dann noch 1 bis 2 Stunden bei 40 bis 50°C gerührt und anschließend mit 2500 Teilen Wasser verdünnt. Das entstandene Umsetzungsprodukt wird abgesaugt, wiederholt mit Wasser gewaschen, dann getrocknet und aus einem Benzol-Methanol-Gemisch umkristallisiert. Es werden 200 Teile einer bei 272 bis 273°C schmelzenden Verbindung erhalten. Die Analysenwerte dieser Verbindung: C = 61,80%, H = 4,17%, O = 9,35%, N = 15,97% und S = 9,20% stimmen mit den für die Verbindung der Formel



berechneten Werten: C = 61,71%, H = 4,03%, O = 9,14%, N = 16,00% und S = 9,14% gut überein.

Setzt man in diesem Beispiel an Stelle von 165 Teilen 2-Hydrazinobenzthiazol 187 Teile Phenylhydrazin-4-sulfonamid ein, so erhält man in guter Aus-

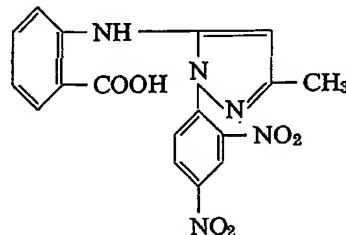
beute das bei 274 bis 276°C schmelzende o-Carboxyphenylaminopyrazol der Formel



Beispiel 10

137 Teile Anthranilsäure werden in 400 Teilen Essigsäure angerührt und auf 70°C erwärmt. Bei dieser Temperatur werden langsam 95 Teile Diketen eingetropft. Nach 1stündigem Rühren läßt man 155 Teile Essigsäureanhydrid einlaufen und erhitzt weitere 2 Stunden auf 80 bis 85°C. In die auf Zimmertemperatur abgekühlte Anschlammung des als Ausgangssubstanz dienenden Acetylbenzoxazinons werden 200 Teile 2,4-Dinitrophenylhydrazin und 200 Teile Essigsäure gegeben und das Gemisch 3 Stunden auf 80°C erhitzt. Nach dem Erkalten wird

das Arylaminopyrazol entweder durch Abdampfen eines Teils der Essigsäure oder durch Eingießen in das gleiche Volumen Wasser ausgefällt. Man erhält 348 Teile eines Reaktionsproduktes vom Schmelzpunkt 178 bis 179°C; die Analysenwerte dieses Produktes: C = 53,36%, H = 3,35%, N = 18,39% und O = 25,21% stimmen mit den für die Verbindung der Formel



errechneten Werte: C = 53,26%, H = 3,42%, N = 18,27% und O = 25,05% gut überein. Analog wurden folgende Verbindungen hergestellt:

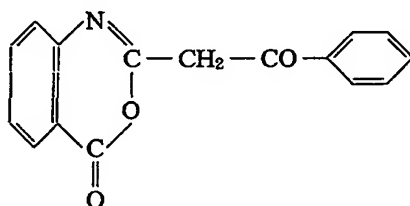
Nr.	Formel	Schmelzpunkt °C	Analyse, %
11.		210 bis 211	Berechnet C 59,76, H 5,79, N 16,08, O 18,37 Gefunden C 59,91, H 5,95, N 15,98, O 18,21
12.		206 bis 208	Berechnet C 64,84, H 6,61, N 16,21, O 12,34 Gefunden C 65,03, H 6,80, N 16,14, O 12,51
13.		210 bis 212	Berechnet C 68,20, H 7,07, N 14,04, O 10,69 Gefunden C 68,15, H 6,95, N 14,01, O 10,86
14.		162 bis 164	Berechnet C 67,34, H 6,71, N 14,73, O 11,21 Gefunden C 67,13, H 6,80, N 14,79, O 11,41

Nr.	Formel	Schmelzpunkt °C.	Analyse, %
15.		192 bis 193	Berechnet C 70,34, H 5,58, N 13,67, O 10,41 Gefunden C 70,19, H 5,70, N 13,56, O 10,62
16.			Berechnet C 46,1, H 2,76, N 7,69, O 23,4 Gefunden C 45,82, H 2,59, N 7,73, O 23,21
17.		221 bis 223	Berechnet C 48,9, H 2,8, Cl 8,49, N 16,84, O 22,96 Gefunden C 49,03, H 2,96, Cl 8,5, N 16,67, O 22,89
18.		252 bis 254	Berechnet C 58,5, H 3,98, Cl 10,78, N 17,05, O 9,73 Gefunden C 58,31, H 4,03, Cl 10,8, N 16,91, O 9,92
19.		198 bis 200	Berechnet C 60,02, H 5,69, Cl 11,1, N 13,17, O 10,1 Gefunden C 60,05, H 5,66, Cl 11,05, N 13,14, O 10,38
20.		202 bis 204	Berechnet C 68,20, H 7,07, N 14,04, O 10,69 Gefunden C 68,18, H 6,99, N 13,87, O 10,58

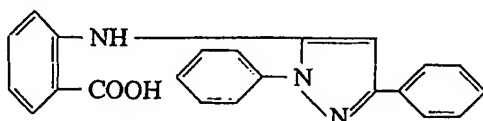
Nr.	Formel	Schmelzpunkt °C	Analyse. %
21.		257 bis 260	Berechnet C 58,20, H 3,49, N 16,16, O 22,15 Gefunden C 58,24, H 3,43, N 16,21, O 22,04
22.		246 bis 248	Berechnet C 50,98, H 4,61, N 18,29, O 26,12 Gefunden C 51,62, H 4,79, N 18,04, O 26,33
23.		194 bis 196	Berechnet C 58,17, H 5,49, N 16,96, O 19,37 Gefunden C 57,98, H 5,58, N 16,81, O 19,45

Beispiel 24

26,5 Teile eines Benzoxazinons der Formel



werden bei 20 bis 25°C unter Rühren zu einer Lösung von 11 Teilen Phenylhydrazin in 200 Teilen Eisessig gegeben. Nach kurzer Zeit geht das Oxazinon unter Temperaturerhöhung vollständig in Lösung. Es wird noch 2 Stunden bei 40 bis 50°C gerührt. Gegen Ende dieser Zeit kristallisiert das Umsetzungsprodukt bereits zum größten Teil aus. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch zur vollständigen Ausfällung des Umsetzungsproduktes mit 300 Teilen Wasser versetzt und auf 0°C abgekühlt. Durch Abfiltrieren wird das Reaktionsprodukt isoliert. Es wird wiederholt mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 32,3 Teile eines bei 180 bis 181°C schmelzenden Produktes, das folgende Konstitution besitzt:



Analysenwerte:

Berechnet

C 74,35%, H 4,82%, N 11,84%, O 9,00%;

gefunden

C 74,17%, H 4,77%, N 11,71%, O 8,89%.

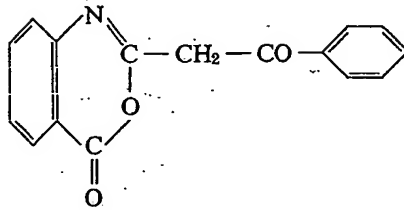
Das als Ausgangsmaterial verwendete Benzoxazinon wird folgendermaßen erhalten:

137 Teile Anthranilsäure, 200 Teile frisch destillierter Benzoylessigester und 700 Teile Xylol werden 4 Stunden unter Rühren zum Sieden erhitzt. Nach dieser Zeit werden innerhalb von 2 Stunden 200 Teile Lösungsmittel abdestilliert. Der verbleibende Rest wird unter Rühren auf 0°C abgekühlt, einige Stunden bei dieser Temperatur gerührt und dann das auskristallisierte Umsetzungsprodukt abgesaugt. Es wird mit Benzol gewaschen, aus Benzol umkristallisiert und getrocknet. Man erhält 170 Teile Benzoylessigsäureanthranilid vom Schmelzpunkt 168 bis 169°C. 28,3 Teile 2-(Benzoylacetyl-amino)-benzoesäure werden mit 250 Teilen Tetrachlorkohlenstoff unter Rühren zum Sieden erhitzt und dann mit 15 Teilen Essigsäureanhydrid versetzt. Nach 1stündigem Sieden ist eine klare Lösung entstanden, die nochmals 1 Stunde am Sieden erhalten wird. Beim Abkühlen auf 0°C kristallisiert das als Ausgangsprodukt verwendete Oxazinon aus. Man erhält davon 23,4 Teile. Es schmilzt bei 140 bis 141°C.

15

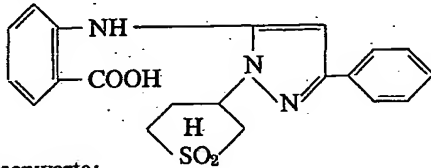
Beispiel 25

26,5 Teile eines Benzoxazinons der Formel



(hergestellt wie im vorigen Beispiel beschrieben) werden bei 20 bis 25°C unter Rühren zu einer Lösung von 16 Teilen 3-Hydrazino-tetramethylensulfon in 200 Teilen Eisessig gegeben. Die Durchführung der Reaktion und die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgen analog den Angaben des vorhergehenden Beispiels.

Man erhält 36,2 Teile eines bei 199 bis 200°C schmelzenden Umsetzungsproduktes mit der folgenden Konstitution:



Analysenwerte:

Berechnet

C 60,45%, H 4,82%, N 10,58%, S 8,05%;

gefunden

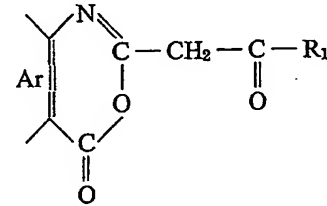
C 60,23%, H 4,94%, N 10,65%, S 8,14%.

16

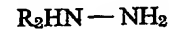
Die Herstellung der Ausgangssubstanzen wird nicht beansprucht.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von Arylamino-pyrazolen, dadurch gekennzeichnet, daß man Oxazinone der allgemeinen Formel



in der Ar einen in der angegebenen Weise gebundenen aromatischen Kern und R₁ einen gegebenenfalls substituierten aliphatischen oder aromatischen Rest bedeutet, mit Hydrazinen der allgemeinen Formel



in der R₂ für einen gegebenenfalls substituierten aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatisch-aliphatischen, aromatischen oder heterocyclischen Rest steht, umgesetzt.

In Betracht gezogene Druckschriften:

Deutsche Patentschriften Nr. 74 619, 520 855.